



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002030470 A**(43) Date of publication of application: **31.01.02**

(51) Int. Cl.

**C23F 4/00**  
**C23F 1/00**  
**G11B 5/31**  
**H01L 21/28**  
**H01L 21/3065**  
**H01L 21/304**  
**H01L 21/306**  
**H01L 21/3213**

(21) Application number: **2000217156**(22) Date of filing: **18.07.00**(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor:  
**YAGI KATSUJI**  
**TORII ZENZO**  
**YOSHIOKA TAKESHI**  
**SATO TAKASHI**  
**KANAI SABURO**

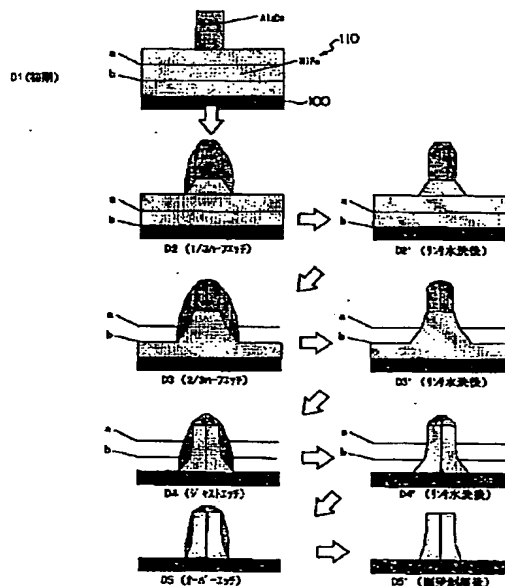
**(54) ETCHING METHOD AND SYSTEM FOR NON-VOLATILE MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an etching method by which the material to be etched in which reaction products are non-volatile is etched so that the shape of the side walls after etching can be made vertical.

**SOLUTION:** This etching method comprises a first step in which a non-volatile material film deposited on a substrate is subjected to dry etching treatment for a fixed time by using a reactive gas via a mask formed on the material and a second step in which reaction products adhered on the side wall of the film to be etched and the side wall of the mask material in the first step are cleaned and peeled with a liquid, and heating and drying are performed, and the first step and the second step are repeated at least plural times till the etching depth reaches the target value. By the treating method for the non-volatile material, reaction products inhibitting vertical etching are removed each time, and the material to be etched is exposed, so that the perpendicularity of the shape of the side walls after the etching treatment can be improved.





(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-30470

(P 2002-30470A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C23F 4/00		C23F 4/00	A 4K057
1/00	103	1/00	4M104
G11B 5/31		G11B 5/31	M 5D033
H01L 21/28		H01L 21/28	F 5F004
21/3065		21/304	641 5F033
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全7頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-217156(P 2000-217156)

(22)出願日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 八木 勝嗣

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸事業所内

(72)発明者 鳥居 善三

東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株  
式会社日立製作所半導体グループ内

(74)代理人 100095913

弁理士 沼形 義彰 (外1名)

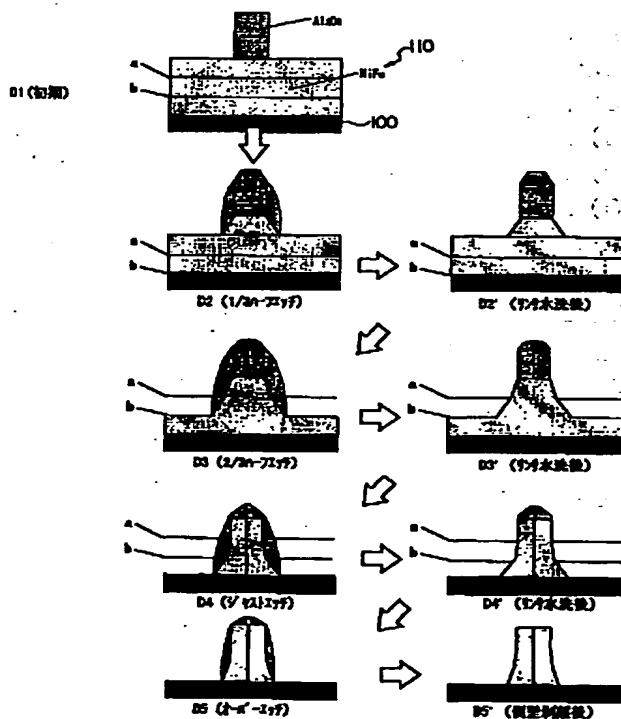
最終頁に続く

(54)【発明の名称】不揮発性材料のエッチング方法および装置

## (57)【要約】

【課題】 反応生成物が不揮発性である被エッチング材料のエッチングでは、反応性ガスと被エッチング材料による反応生成物が被エッチング材料の側壁に付着しエッチング形状がテーパー状に広がってしまうため、処理後の側壁形状の垂直性を向上することが課題となっていた。

【解決手段】 本発明は、基板上に形成された不揮発性材料膜を、該材料の上に形成されたマスクを介し、反応性ガスを用いてプラズマエッチング処理室内で一定時間ドライエッチング処理する第1のステップと、第1のステップで被エッチング膜の側壁およびマスク材の側壁に付着した反応生成物を液体にて洗浄・剥離し、加熱・乾燥させる第2のステップからなり、この第1のステップと第2のステップを、エッチング深さが目標値に達するまで少なくとも複数回繰り返す。この不揮発性材料の処理方法によって、垂直なエッチングを阻害する反応生成物をその都度取り除き、被エッチング材料を露出させることで、エッチング処理後の側壁形状の垂直性を向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された不揮発性材料膜を、該材料の上に形成されたマスクを介し、反応性ガスを用いてプラズマエッチング処理室内で一定時間ドライエッチング処理する第1のステップと、  
第1のステップで被エッチング膜の側壁およびマスク材の側壁に付着した反応生成物を、液体にて洗浄・剥離し、基板を加熱・乾燥させる第2のステップからなり、この第1のステップと第2のステップを、エッチング深さが目標値に達するまで少なくとも複数回繰り返す事を特徴とする、不揮発性材料のエッチング処理方法。

【請求項2】 請求項1において、不揮発性材料はNiFe合金またはNiFeCo合金であることを特徴とする、不揮発性材料のエッチング処理方法。

【請求項3】 請求項1において、反応性ガスが $Cl_2$ 、 $BCl_3$ 、Ar、 $O_2$ のうちの少なくとも1種のガスあるいはこれらのガスを組み合わせて用いる、不揮発性材料のエッチング方法。

【請求項4】 請求項1において、前記第2のステップの液体による洗浄は、

- (A) 純水で洗浄するステップ、
  - (B) アルカリ液体で洗浄した後、水で洗浄するステップ、
  - (C) 酸性液体で洗浄した後、水で洗浄するステップ、
  - (D) フッ硝酸で洗浄後、水で洗浄するステップ、
  - (E) 中性洗剤で洗浄後、水で洗浄するステップ、
- のいずれか一つまたはいずれか二つ以上である不揮発性材料のエッチング方法。

【請求項5】 請求項1において、前記第2のステップの液体洗浄における液体は、温度制御されることを特徴とする、不揮発性材料のエッチング方法。

【請求項6】 請求項2において、他の不揮発性材料膜として、

- (A) Pt層、
- (B) Cu層、
- (C)  $Al_2O_3$ 層、
- (D) CoFe層
- (E) Ru層、
- (F) PtMn層、
- (G) BST層、
- (H) PZT層、

である事を特徴とする、不揮発性材料のエッチング方法。

【請求項7】 基板上に積層された試料をエッチングする試料の処理装置において、  
試料基板を装填したカセットを置くカセット台と、プラズマ形成ガスの供給を受けガスプラズマを発生し基板上に形成された不揮発性材料をエッチングするエッチング処理装置と、前記不揮発性材料層、基板、マスク、およびエッチング処理により堆積した反応生成物を、液体で

洗浄し乾燥させる洗浄・乾燥装置と、エッチング処理装置と洗浄乾燥装置およびカセット台間を試料基板搬送する搬送装置とを備え、

エッチング深さが目標値に達するまでの間、エッチング処理室での一定時間のエッチングと洗浄・乾燥装置での側壁剥離を複数回繰り返すことが出来る機能を有することを特徴とする、不揮発性材料のエッチング装置。

【請求項8】 請求項7において、大気ローダと、真空搬送ロボットをその中に有する真空搬送室と、大気ローダと真空搬送室を連結し試料基板の受け渡しをするアンロードおよびロードロック室とを有し、前記真空搬送室には前記エッチング処理装置のエッチング処理室が接続され、かつ前記大気ローダには前記洗浄・乾燥装置の洗浄カップおよびホットプレート等が接続されていることを特徴とする試料基板の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマエッチング処理を用いた試料基板の処理方法および処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子や磁気ヘッド等の試料は、化学溶液を用いてウェットエッチング処理されたりガスプラズマを利用してドライエッチング処理される。従来は被エッチング材料として、Si、 $SiO_2$ 、Al、TiN、SiN等の無機材料やフォトリソスト等の炭化水素系樹脂が多く使われてきた。これらは、プラズマ雰囲気中のエッチングによる反応生成物が減圧雰囲気下で揮発性であり、反応生成物がエッチング中の被エッチング材料の側壁に付着しないため、容易に垂直加工することが出来た。しかし近年、磁気ヘッド、強誘電体薄膜を用いたメモリ素子、磁気スピン効果を用いたメモリ素子など、エッチングの応用範囲が拡大するに依りて、NiFe合金層、CoNiFe合金層、Cu層、 $Al_2O_3$ 層、CoFe層、Ru層、Pt層、PtMn層、BST層、PZT層など、エッチング時の反応生成物が不揮発性である材料のエッチングへのニーズが増大している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この種の材料をエッチングすると、反応性ガスと被エッチング材料による反応生成物が不揮発性であるために被エッチング材料の側壁に付着し、エッチング形状が垂直性を維持できずテーパ状に広がってしまう問題があった。本発明は、反応生成物が不揮発性である被エッチング材料のエッチングにおいて、エッチング処理後の側壁形状を垂直とする事が可能なエッチング方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記した被エッチング材料を、例えば塩素系を含むガスにてプラズマエッチング

処理すると、発生する反応生成物が不揮発性のため、エッチング中の被エッチング材料の側壁に付着し、垂直なエッチングを阻害する。しかし、反応生成物の主成分は塩化物であるので水溶性である。例えば、Ni、Fe、Co、Cu、Ru、Pt、Pb、Znなどの塩化物は真空中で不揮発性であると同時に水溶性である。したがって、このような材料に対して全体のエッチング処理ステップをいくつかの複数ステップに分け、各ステップでエッチング処理と水溶性反応生成物を水洗にて洗い流し乾燥させる処理を行う様にすれば、エッチング形状がテーパー状になり易い不揮発性材料も、より垂直に加工できるようになる。

【0005】言い換えれば、被エッチング材料がSiの場合を例に挙げると、Siの反応生成物SiCl<sub>4</sub>は揮発性でありエッチング途中で次々と出来る新しい側壁面に付着することがないために垂直加工が可能となる。しかし反応生成物が不揮発性のときは、エッチング途中で出来る側壁に反応生成物が付着するためにテーパー形状となってしまう。この時、付着する反応生成物を次々と取り除くことができれば垂直加工が可能となる。つまり反応生成物が不揮発性の場合、水洗処理を出来るだけ頻繁に行い反応生成物を水溶除去することが出来れば、加工の垂直性が向上するのである。

【0006】本発明は、具体的には、次に掲げる方法及び装置を提供する。本発明は、基板上に形成された不揮発性材料膜を、該材料の上に形成されたマスクを介し、反応性ガスを用いてプラズマエッチング処理室内で一定時間ドライエッチング処理する第1のステップと、第1のステップで被エッチング膜の側壁およびマスク材の側壁に付着した反応生成物を液体にて洗浄・剥離し、加熱・乾燥させる第2のステップからなり、この第1のステップと第2のステップを、エッチング深さが目標値に達するまで少なくとも複数回繰り返す、不揮発性材料の処理方法を提供する。

【0007】本発明は更に、不揮発性材料はNiFe合金またはNiFeCo合金であることを特徴とする不揮発性材料の処理方法を提供する。

【0008】本発明は更に、反応性ガスを、Cl<sub>2</sub>、BCl<sub>3</sub>、Ar、O<sub>2</sub>の少なくとも1種のガスあるいはこれらのガスを組み合わせて用いる不揮発性材料の処理方法を提供する。

【0009】本発明は更に、第2のステップの液体による洗浄は、(A)純水で洗浄するステップ、(B)アルカリ液体で洗浄した後、水で洗浄するステップ、(C)酸性液体で洗浄した後、水で洗浄するステップ、(D)フッ硝酸で洗浄後、水で洗浄するステップ、(E)中性洗剤で洗浄後、水で洗浄するステップ、のいずれか一つまたはいずれか二つ以上である、不揮発性材料の処理方法を提供する。本発明は更に、前記第2のステップの液体洗浄における液体は、温度制御されることを特徴とす

る、不揮発性材料の処理方法を提供する。

【0010】本発明は更に、他の不揮発性材料膜として、(A)Pt層、(B)Cu層、(C)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層、(D)CoFe層、(E)Ru層、(F)PtMn層、(G)BST層、(H)PZT層、である、不揮発性材料の処理方法を提供する。

【0011】本発明は更に、基板上に積層された試料をエッチングする試料の処理装置において、試料基板を装填したカセットを置くカセット台と、プラズマ形成ガスの供給を受けガスプラズマを発生し基板上に形成された不揮発性材料をエッチングするエッチング処理装置と、エッチング処理により堆積した反応生成物を液体で洗浄・剥離し乾燥させる洗浄・乾燥装置と、エッチング処理装置と洗浄乾燥装置およびカセット台間を試料基板搬送する搬送装置とを備え、エッチング深さが目標値に達するまで、エッチング処理室での一定時間のエッチングと洗浄・乾燥装置での側壁剥離を、複数回繰り返すことが出来る機能を有す、不揮発性材料のエッチング装置を提供する。

【0012】本発明は更に、上記エッチング装置において、大気ロードと、真空搬送ロボットをその中に有する真空搬送室と、大気ロードと真空搬送室とを連結し試料基板が送られるアンロードおよびロードロック室とを有し、前記真空搬送室には前記エッチング処理装置のエッチング処理室が接続され、かつ前記大気ロードには前記洗浄・乾燥装置の洗浄カップおよびホットプレート等が接続されていることを特徴とする、不揮発性材料のエッチング装置を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる一実施例を図面に基づいて説明する。

【0014】図1は、従来技術における不揮発性材料（ここではNiFe膜）のエッチング時の形状を示し、図2は本発明を実施した場合のエッチング時の形状を示す。基板100上に不揮発性の材料110が形成される。図1によれば、不揮発性材料のエッチングが進行するにつれて、加工中に生じた被エッチング材料の側壁に反応生成物が付着する(D2、D3)。側壁部ではエッチレートよりデポレートが勝るため、反応生成物の堆積が進行する。堆積した反応生成物はエッチング処理のマスクとなって底部のエッチングを阻害するため、しだいに形状はテーパー状となり所望の形状に垂直加工ができない(D5)。

【0015】図2に示す本発明においては、第1ステップとして、一定時間エッチング処理した基板をエッチング処理室から洗浄乾燥装置に搬出し、第2ステップとして、側壁に付着した反応生成物を水洗処理にて剥離する(D2、D2')。その後第3ステップとして再び一定時間のエッチング処理を行い、第4ステップでは、第2ステップと同様に反応生成物を剥離する(D3、D

3')。このように、エッチングと反応生成物の剥離を少なくとも複数回繰返せば、エッチング処理後の加工形状の垂直性が向上する。

【0016】本発明を実施した場合でも、各エッチングステップ中では加工形状はテーバー状となる。これは従来技術の時と同じようにエッチングと同時に反応生成物の堆積も同時に起こるためである。しかし、あるエッチングステップの終了後に、水洗・剥離を行い被エッチング材料を露出させて再度エッチングを開始すれば、テーバー状となっている被エッチング材料の側壁の中でもエッチング面が水平面となす角度が小さい側壁が、選択的にエッチングされる。これは、図3に示すようにエッチング面が水平面となす角度が小さい側壁ほどエッチングレートが早いためである。しかし、その一方で反応生成物の堆積レートは側壁の傾きによらず一定であるため、エッチング面が水平面となす角度が小さい側壁ほど反応生成物の堆積レートよりもエッチングレートのほうが支配的となる(図4)。

【0017】その結果、前のステップのエッチング処理でテーバー形状となった側壁面も、水洗終了後の次のステップのエッチング処理でテーバー部の垂直方向のエッチングが追加で進行するため、より垂直な加工が可能となる。

【0018】次に、本発明を具体的に実現するエッチング装置の構成を述べる。図5は、本発明の装置の構成を示す。図において、試料基板の処理装置は、エッチング処理装置1、真空搬送装置2、ロードロック室3、アンロードロック室4、大気搬送装置5、洗浄・乾燥装置6、大気ローダ7、カセット8およびカセット台9を備えている。

【0019】エッチング処理装置1としては、試料基板を減圧下でプラズマを利用してエッチング処理する装置が用いられる。尚、プラズマエッチング処理としては、誘導結合型プラズマエッチング装置、ヘリコン型プラズマエッチング装置、2周波励起平行平板型プラズマエッチング装置、マイクロ波型プラズマエッチング装置等が採用される。

【0020】図4において、洗浄・乾燥装置6は、洗浄カップ21、ホットプレート22および搬送装置23を備える。水洗のためにスピニング湿式処理装置が用いられる。洗浄のためのスピニング湿式処理装置では、後処理済み試料基板は、水により、例えば、スピニング洗浄処理されたり、薬液、水により順次、例えば、スピニング洗浄処理される。この場合、薬液は、後処理済み試料基板から除去される物質によって適宜、選択される。また、処理雰囲気としては、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気や大気雰囲気が採用される。また、湿式処理後、該状態で水切り等の乾燥処理が実施される。

【0021】乾燥処理装置としては、湿式処理装置での湿式処理済み試料基板を乾燥処理、例えば、湿式処理済

み試料基板を加温して乾燥処理する装置や、湿式処理済み試料基板に乾燥ガスを吹付けて乾燥処理する装置等が用いられる。また、処理雰囲気としては、窒素ガス雰囲気や大気雰囲気が採用される。

【0022】真空搬送装置2は、エッチング処理装置1の処理ステーション(図示省略)とロードロック室3、アンロードロック室4との間で処理済み試料基板を搬送する機能を有する。大気搬送手段5は、ロードロック室3、アンロードロック室4と洗浄・乾燥装置6との間で処理済み試料基板を搬送する機能を有する。搬送装置23は、湿式処理装置の処理ステーションと乾燥処理装置の処理ステーション(図示省略)との間で湿式処理済み試料基板を搬送する機能を有している。試料基板搬送装置としては、公知の搬送手段、例えば、機械的に、または、電氣的に、または、磁氣的に回転または往復動させられるアームに試料基板をその裏面からすくい保持する試料基板すくい具や試料基板をその外周縁でつかみ保持する試料基板つかみ具や試料基板を吸着、例えば、電磁吸着、真空吸着する試料基板吸着具が設けられたアーム搬送装置や、駆動ローラと従動ローラとに無端ベルトが巻き掛けられたベルト搬送装置や、気体の吹出し力により試料基板を搬送する装置等が採用される。真空搬送装置2は、エッチング処理装置1が試料基板を減圧下でプラズマを利用して処理する装置である場合、処理済み試料基板を大気に露呈させることなく減圧空圧で搬送可能に設けられている。

【0023】アンロードロック室4からの試料基板を乾燥装置6に搬送し、乾燥処理された試料基板を、例えば、回収用のカセット8に搬送する大気搬送装置5が設けられている。カセット8、カセット台9に載置される。

【0024】エッチング処理装置1が、例えば、試料基板を減圧下でプラズマを利用して処理する装置である場合、エッチング処理装置1の試料基板処理雰囲気とエッチング処理装置1で処理される試料基板がエッチング処理装置1に搬送される空間並びに処理済み試料基板が搬送される空間とは、連通及び遮断可能になっている。試料基板が搬送される空間、湿式処理装置の試料基板湿式処理雰囲気、湿式処理済み試料基板が搬送される空間、乾燥処理装置の試料基板乾燥処理雰囲気及び乾燥処理済み試料基板が搬送される空間は、連通を保持された状態であっても良いし、各々連通及び遮断可能であっても良い。

【0025】エッチング処理装置1の試料基板処理雰囲気には、処理ステーション(図示省略)が設けられている。エッチング処理装置1が試料基板を減圧下でプラズマを利用して処理する装置である場合、処理ステーションは、試料台12である。試料台12には、試料基板が1個または複数個設置できる。

【0026】複数の積層膜に対して連続エッチングを実

施し、かつ各エッチングステップ後に液体洗浄によりエッチング側壁に付着した付着膜を剥離するステップを行う場合には、ホットプレートからでた試料基板は、カセットに戻らないで再びロードロック室に送られることになる。

#### 【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、反応生成物が不揮発性の被エッチング膜のエッチングにおいてエッチング後の側壁のテーパ角を制御することができ、従来技術では困難であった垂直な加工形状を得る事ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術における不揮発性材料のエッチング時の形状を示した図。

【図2】本発明を実施した場合の不揮発性材料のエッチング時の形状を示した図。

【図3】エッチング面が水平面となす角度と、エッチレートとの関係を示した図。

【図4】エッチング面が水平面となす角度と、エッチレ

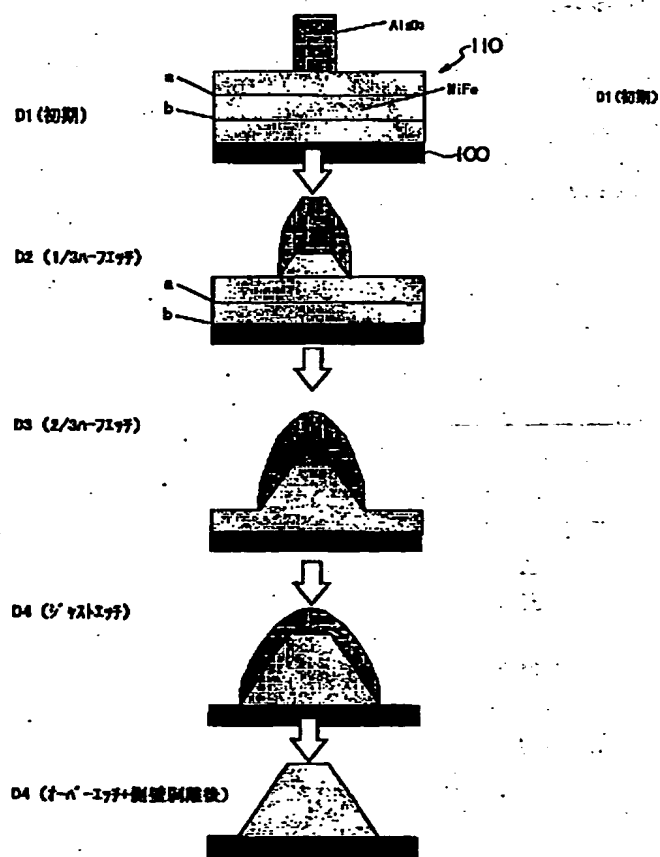
ート・堆積レートとの関係を示した図。

【図5】本発明の一実施例であるエッチング装置を示す平面図。

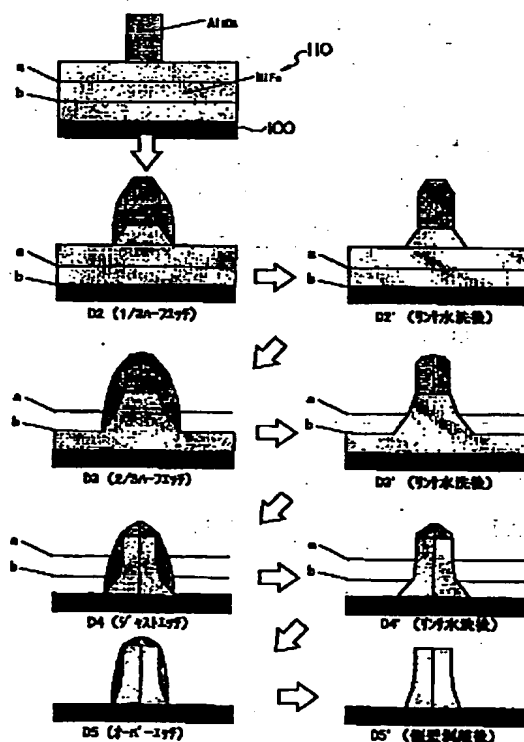
#### 【符号の説明】

- 1 エッチング処理装置
- 2 真空搬送装置
- 3 ロードロック室
- 4 アンロードロック室
- 5 大気搬送装置
- 6 洗浄・乾燥装置
- 7 大気ローダ
- 8 カセット
- 9 カセット台
- 11 エッチング処理室
- 12 試料台
- 21 洗浄カップ
- 22 ホットプレート
- 23 搬送装置

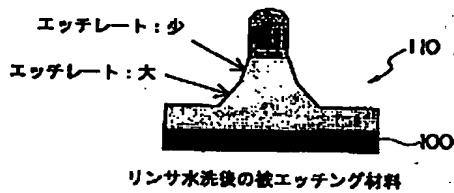
【図1】



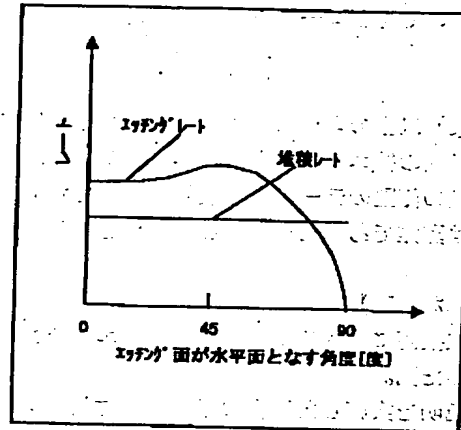
【図2】



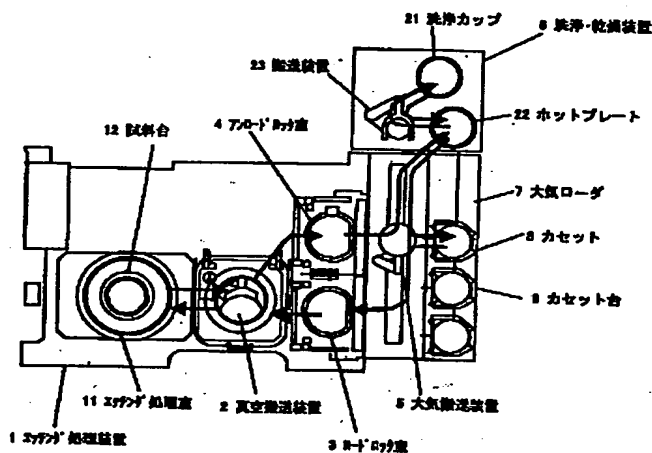
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

21/304

641

21/302

F 5F043

21/306

21/306

S

21/3213

21/88

J

D

(72)発明者 吉岡 健

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸事業所内

(72)発明者 金井 三郎

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸事業所内

(72)発明者 佐藤 孝

山口県下松市大字東豊井794番地 日立テ  
クノエンジニアリング株式会社笠戸事業所  
内



Fターム(参考) 4K057 DA12 DB01 DB03 DB04 DB11  
DC10 DD01 DE01 DE04 DE14  
DE20 DK10 DM02 DM36 DN01  
WA01 WA12 WB01 WB03 WB04  
WB11 WC10 WE02 WE07 WE21  
WG02 WK01 WM03 WM18 WN01  
4M104 BB04 BB05 BB06 DD65 HH20  
5D033 DA08 DA21 DA31  
5F004 AA02 AA09 DA04 DA11 DA23  
DA26 DB00 DB08 DB12 EA10  
EA13 EA28  
5F033 HH07 HH11 HH15 HH16 QQ08  
QQ09 QQ12 QQ15 QQ19 QQ21  
QQ93 QQ98 RR03 XX00  
5F043 AA26 BB18 BB27 EE35 EE36  
GG10

